

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-273811

(43)Date of publication of application : 30.09.1994

---

(51)Int.Cl.

G02F 1/35

H01L 29/28

H01L 29/784

---

(21)Application number : 05-061839

(71)Applicant : MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing : 22.03.1993

(72)Inventor : HAMANO KOJI

KURATA TETSUYUKI

HIZUKA YUJI

FUCHIGAMI HIROYUKI

---

(54) OPTO-ELECTRONIC FUNCTIONAL MATERIAL AND PRODUCTION OF THIN FILM OF THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve electronic characteristics such as the number of carriers and mobility and optical characteristics such as nonlinear optical const. by combining a  $\pi$ -conjugate compd. and a specified compd.

CONSTITUTION: This material consists of a  $\pi$ -conjugate compd. and a compd. (C<sub>n</sub> compd.) expressed by formula C<sub>n</sub> ((n) is constant >60). In the material comprising the combination of a C<sub>n</sub> compd. and a  $\pi$ -conjugate compd. except for C<sub>n</sub>, electrons or charges move from the  $\pi$ -conjugate compd. excluding C<sub>n</sub> compd. to the C<sub>n</sub> compd. so that the material has excellent optical and electronic characteristics. This material is produced by various methods, and such methods are advantageous to obtain good characteristics by laminating the  $\pi$ -conjugate compd. and the C<sub>n</sub> compd. as thin films or mixed in a molecular state and formed into a thin film in order to effectively induce transfer of electrons or changes between these compds.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.04.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 17.03.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-273811

(43)公開日 平成6年(1994)9月30日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 F 1/35 H 0 1 L 29/28 29/784		9316-2K  9056-4M	H 0 1 L 29/ 78	3 1 1 B
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 11 頁)				

(21)出願番号	特願平5-61839	(71)出願人	000006013 三菱電機株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目2番3号
(22)出願日	平成5年(1993)3月22日	(72)発明者	浜野 浩司 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	蔵田 哲之 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(72)発明者	肥塚 裕至 尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機 株式会社材料デバイス研究所内
		(74)代理人	弁理士 高田 守
		最終頁に続く	

(54)【発明の名称】 光・電子機能材料およびその薄膜の製法

(57)【要約】

【目的】 新規な有機n型FETやより優れたp型FETなどの電子デバイス、電界効果型光変調素子などの優れた光デバイスを得る。

【構成】 C<sub>n</sub>化合物と、C<sub>n</sub>とは異なる電子供与性のπ共役系化合物から構成される光・電子機能材料。この材料は、たとえばα-チエニレン6量体の膜22およびC<sub>60</sub>の膜23として、基板20上の絶縁膜21ならびにソース電極24およびドレイン電極25の上に積層されてn型FETを提供する。

**【特許請求の範囲】**

【請求項1】 一般式 $C_n$  ( $n$ は60以上の整数)で示される少なくとも1種の化合物と、前記 $C_n$ とは異なる少なくとも1種の $\pi$ 共役系化合物とから構成される光・電子機能材料。

【請求項2】 一般式 $C_n$  ( $n$ は60以上の整数)で示される少なくとも1種の化合物と、前記 $C_n$ とは異なる少なくとも1種の $\pi$ 共役系化合物とから構成される光・電子機能材料の薄膜の製法であって、前記 $C_n$ と前記 $\pi$ 共役系化合物を、それぞれ少なくとも1回基板上に堆積させて積層することを特徴とする光・電子機能材料の薄膜の製法。

【請求項3】 一般式 $C_n$  ( $n$ は60以上の整数)で示される少なくとも1種の化合物と、前記 $C_n$ とは異なる少なくとも1種の $\pi$ 共役系化合物とから構成される光・電子機能材料の薄膜の製法であって、前記 $C_n$ と前記 $\pi$ 共役系化合物を同時に蒸発させて、基板上に混合状態で堆積させることを特徴とする光・電子機能材料の薄膜の製法。

【請求項4】 請求項1記載の材料または請求項2もしくは3記載の方法により製造される材料の薄膜を半導体として用いた正の電荷をキャリアーとする電界効果型トランジスタ。

【請求項5】 請求項1記載の材料または請求項2もしくは3記載の方法により製造される材料の薄膜を半導体として用いた負の電荷をキャリアーとする電界効果型トランジスタ。

【請求項6】 請求項1記載の材料または請求項2もしくは3記載の方法により製造される材料の薄膜を用いた光変調素子。

【請求項7】 請求項1記載の材料または請求項2もしくは3記載の方法により製造される材料の薄膜を用いた光スイッチ。

**【発明の詳細な説明】****【0001】**

【産業上の利用分野】 本発明は電子デバイスや光デバイスに用いられる光・電子機能材料、その薄膜の製法およびそれらの材料を用いた電界効果型トランジスタ、光変調素子および光スイッチなどのデバイスに関する。

**【0002】**

【従来の技術】 有機化合物の中には、その分子内の炭素-炭素間の二重あるいは三重結合に基づく $\pi$ 電子によって種々の光電子機能を示す物質が知られている。その光電子機能としては、電子デバイスへ適用できる半導体性や、光デバイスに適用できる非線形光学特性が注目される。そのような $\pi$ 共役系化合物としては、フタロシアニン類に代表される低分子 $\pi$ 共役系化合物、あるいはポリアセチレン、ポリチオフェンに代表される $\pi$ 共役系高分子、あるいは前記 $\pi$ 共役系高分子と骨格が同じであるが繰り返す単位数が小さい $\pi$ 共役系オリゴマーなどが知ら

れている。これらの材料を種々のデバイスに適用するにあいには、その目的とするデバイスに合わせて材料特性の制御が必要となる。これらの $\pi$ 共役系化合物では、その材料特性が分子内の $\pi$ 電子の電子状態によって支配されていることから、材料特性の制御は主に電子状態の制御方法であるドーピング処理を施すことによって行われている。

【0003】  $\pi$ 共役系化合物は無機の半導体と同様に、価電子帯および伝導帯、およびこれらを隔てる禁制帯からなるバンド構造を有していると考えられている。したがって、化学的方法、電気化学的方法、あるいはイオン注入などの物理的方法などにより価電子帯から電子を引き抜いたり（酸化）、または伝導帯に電子を注入したり（還元）する、いわゆるドーピング処理によりその電子状態を制御することができる。

**【0004】**

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これまでに行われているドーピングはほとんどが酸化ドーピングであり、材料は電子が引き抜かれて形成される正孔がキャリアーとなるp型の材料となる。このp型ドーピングとしては、ヨウ素などの腐食性酸化剤が用いられることが多く、空気中では不安定なことが多いために実用上問題がある。

【0005】 電子を注入して電子がキャリアーとなる還元ドーピングを行うばあいはナトリウムやカリウムなどの活性金属が用いられることが多く、p型ドーピングよりもさらに不安定であり、n型ドーピングされた実用的な材料はないといっているのが現状である。

【0006】 また、 $\pi$ 共役系化合物の半導体性を利用した電子デバイスとしては、電界効果型トランジスタが作製されている。電界効果型トランジスタとしてはポリチオフェン誘導体を用いたもの（アプライド フィジックス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 53巻、195頁、1988年）、チオフェン6量体を用いたもの（アドバンスド マテリアルズ (Adv. Materials) 2巻、592頁、1990年）、金属フタロシアニンを用いたもの（ケミカル フィジックス レターズ (Chem. Phys. Lett.) 145巻、343頁、1988年）などの正の電荷をキャリアーとするものが知られているが、いずれもその特性、とくにえられる電流値は無機材料であるアモルファスシリコンを半導体材料に用いた電界効果型トランジスタには及ばないのが実状である。

【0007】 また、これまでの有機化合物を半導体とする電界効果型トランジスタでは、前述のようにそのキャリアーはいずれも正であるpチャンネル型であり、キャリアーが負であるnチャンネル型のトランジスタは現在のところ知られていない。このため、pチャンネル型トランジスタとnチャンネル型トランジスタを組み合わせてえられる論理素子を作製する上で、はなはだ支障をき

たしている。

【0008】また、 $\pi$ 共役系化合物は前述したように非線形光学材料としても知られており（たとえばポリジアセチレン、亜鉛フタロシアニンなど）、これら化合物の3次非線形光学特性を利用したいろいろな光デバイスが試作され、検討されている。しかし、これら化合物の非線形光学定数は低く実用上使用できるレベルには至っていない。

【0009】本発明においては、 $\pi$ 共役系化合物と一般式 $C_n$ （ $n$ は60以上の整数）で示される化合物（以下、 $C_n$ 化合物という）を組み合わせることによって、従来よりも優れた性能を有する光デバイスや電子デバイスに用いられる光・電子機能を有する材料を提供することを目的とする。

【0010】また、 $\pi$ 共役系化合物と $C_n$ 化合物を積層、または混合することにより、キャリア数や移動度などの電子特性や非線形光学定数などの光学特性を向上させる薄膜の製法を提供することを目的とする。

【0011】また、電界効果型トランジスタに用いる半導体材料として、 $\pi$ 共役系化合物と $C_n$ 化合物を組み合わせた材料を用いることによって、大きなソース・ドレイン間電流をうることができる電界効果型トランジスタを提供することを目的とする。

【0012】また、電界効果型トランジスタの半導体材料として、 $\pi$ 共役系化合物と前記 $C_n$ 化合物を組み合わせた材料を用いることによって、キャリアが正のみならず負のトランジスタをも安定した状態で提供することを目的とする。

【0013】また、 $\pi$ 共役系化合物と $C_n$ 化合物を組み合わせることにより非線形光学特性を向上させ、これらの材料を用いた光変調素子および光スイッチを提供することを目的とする。

【0014】

【課題を解決するための手段】本発明は、 $C_n$ 化合物と前記 $C_n$ とは異なる $\pi$ 共役系化合物（以下、 $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物という）を組み合わせた材料が、従来の材料よりも大幅に半導体特性や非線形光学特性に優れた材料であることを見出してなされた。

【0015】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を積層構造とすることによって、両者の組み合わせによって形成される材料の特性を向上させかつ制御することができる。

【0016】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を真空中で混合蒸着することによって分子レベルで混合した材料の特性を向上させ、かつ、組成を制御することができる。

【0017】また、前記材料を用いてpチャンネル型電界効果型トランジスタを作製し、そのデバイス特性を向上させることができる。

【0018】また、前記材料を用いて、従来にはない

チャンネル型電界効果型トランジスタを作製することができる。

【0019】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を組み合わせた材料は、従来の材料よりも優れた非線形光学特性を有し、この材料を用いて優れた特性を示す光変調素子や光スイッチを作製することができる。

【0020】

【作用】 $C_n$ 化合物は腐食性がなく、また $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物と組み合わせた材料において、 $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物とのあいだで電子移動ないし電荷移動を誘起する有効なドーピング剤として作用する。

【0021】たとえば、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物とを積層させることによって、両薄膜界面において有効にドーピングさせることができる。

【0022】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を、同時に蒸発させて堆積することによって分子レベルで $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を混合させることができ、有効にドーピングができる。

【0023】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物とを組み合わせることによって、有効にしかも安定にドーピングすることができるために、前記組み合わせた材料を半導体層とする電界効果型トランジスタにおいて、大きなソース・ドレイン間電流がえられるようになる。

【0024】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物とを組み合わせた材料において、 $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物から $C_n$ 化合物に電子が移動し、 $C_n$ 化合物は安定なn型半導体となるために、前記組み合わせた材料を半導体層とする電界効果型トランジスタでnチャンネル型の動作が可能となる。

【0025】また、 $C_n$ 化合物と $C_n$ 以外の $\pi$ 共役系化合物を組み合わせた材料においては、3次の非線形光学特性が優れていることを見出したことにより、前記組み合わせた材料を用いた光変調素子や光スイッチが実現した。

【0026】

【実施例】 $C_n$ 化合物としては、 $n$ が60以上のものであればいずれも使用可能であるが、材料コストおよび特性面から $n$ が60ないし70のものが好んで用いられる。このような $C_n$ 化合物の構造はたとえば日経サイエンス、1991年12月号、38～39頁に記載されているように $C_{60}$ 分子はサッカーボール型構造で12個の5角形と20個の6角形があり、 $C_{70}$ の分子構造はラグビーボールのような形で、12個の5角形と25個の6角形でできている。また、その製法はたとえばヘリウムガス中でカーボン電極間に直流アーク放電を起こさせて、ススを発生させたのち、このススをベンゼンに混合させて、フラーレン成分のみを溶出させる。このようにして分離したフラーレンを中性アルミナによる液体クロマトグラフィーで精製することによりえられ、たとえば真空冶金株式会社などから市

販されている。

【0027】 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物としては、低分子化合物および高分子化合物のいずれをも使用でき、とくに制限されない。 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物としては、金属フタロシアニンおよびその誘導体、金属フリーフタロシアニンおよびその誘導体、金属ポルフィリンおよびその誘導体、金属フリーポルフィリンおよびその誘導体、フラン、ピロール、チオフェン、セレンフェン、テルロフェンなどの複素環およびそれらの誘導体からなる高分子やオリゴマー、イソチアナフテン、ベンゾチオフェン、アズレン、ベンゾフラン、カルバゾールなどの複素芳香環およびそれらの誘導体からなる高分子やオリゴマー、アセチレンおよびその誘導体からなる高分子やオリゴマー、ジアセチレンおよびその誘導体からなる高分子やオリゴマー、ベンゼン環や複素環とビニレンが交互結合したアリレンビニレンおよびそれらの誘導体からなる高分子やオリゴマー、イオウ原子と交互結合したアリレンサルファイドおよびそれらの誘導体からなる高分子やオリゴマー、酸素原子と交互結合したアリレンオキサイドおよびその誘導体やオリゴマー、ナフタレン、ピレン、ペリレンなどを主鎖中に有するアセチレンおよびそれらの誘導体などの化学構造を主鎖中または側鎖中に含む高分子またはオリゴマーなどが用いられる。また、前記の分子の化学構造を分子内に1個以上有していればよい。また、前記材料の2種以上を組み合わせた共重合体や混合物でもよい。また、特性の観点からはこれら材料の純度が高く分子量が一定であればさらによい。さらに $\pi$ 共役系化合物としては、 $C_n$  化合物とのあいだで電子移動ないし電荷移動として現れるドーピングの容易さから、イオン化ポテンシャルの小さいものが好んで用いられる。

【0028】これら $C_n$  化合物と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物とを組み合わせた材料は、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物から $C_n$  化合物に電子または電荷が移動するために、これらを組み合わせた材料は優れた光・電子特性を保有する。

【0029】前記材料の製法としては、種々の方法が可能であるが、 $\pi$ 共役系化合物と $C_n$  化合物とのあいだに電子移動ないし電荷移動を有効に誘起するためには $\pi$ 共役系化合物と $C_n$  化合物とを薄膜状態で積層して作製するか分子状態で混合した状態の薄膜とすることが、特性上からもデバイスへの適用上からも有利である。

【0030】積層系のばあい、 $C_n$  化合物の層と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の層がそれぞれ1つ以上積層され、1つの層の厚さは分子の大きさである数Åから2000Åとしてよい。

【0031】混合系のばあい、 $C_n$  化合物と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の混合比は、1:1000~1000:1の範囲が望ましく、 $C_n$  化合物と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物のどちらを主な材料として用いるかによって比が変わる。

たとえば $n$ 型半導体として用いるときは、 $C_n$  化合物が多い方が好ましく、とくに $C_n$  化合物を $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の2倍以上とするのが望ましい。また光デバイスとして用いるときは、1:100~100:1が望ましい。層の厚さはデバイスによって異なり、適宜選定すればよいが、電子デバイスであれば、数十Å~数千Å程度が望ましく、光デバイスでは数百Å~数十 $\mu$ m程度が望ましい。たとえば導波路として用いるばあい、0.5~2 $\mu$ m程度が適当である。

【0032】 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の積層方法としては、真空蒸着法、イオンクラスタービーム蒸着法、有機分子線蒸着法、有機CVD法、スパッタ法などのドライプロセス、ラングミュア・ブロッジット(LB)法、電解重合法、スピコート法などのウェットプロセスなどの方法のいずれの方法も使用でき、これらの方法を単独あるいは2種以上組み合わせてもよい。たとえば有機分子線蒸着法だけで $C_n$  化合物の薄膜と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の薄膜を積層したり、スピコート法で $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物またはその前駆体薄膜を作製したのち(前駆体であれば $\pi$ 共役系化合物に変換したのち)、有機分子線蒸着法で $C_n$  化合物の薄膜を積層したりする方法や、電解重合法にて $C_n$  以外の $\pi$ 共役系高分子化合物薄膜を設けたのちに、 $C_n$  化合物の薄膜を真空蒸着法または有機分子線蒸着法などのドライプロセス、またはスピコート法やLB法などのウェットプロセスで設けることができる。

【0033】たとえば、前駆体を経由して $\pi$ 共役系高分子化合物となるポリアセチレン、ベンゼン環やフラン、チオフェンなどの複素環とビニレンが交互に結合したアリレンビニレンとその誘導体からなる高分子およびオリゴマーはいかなる溶剤にも不溶であることから、スピコート法などのウェットプロセスで前駆体薄膜を形成し、 $\pi$ 共役系高分子化合物に変換後、 $C_n$  化合物を真空蒸着法、有機分子線蒸着法などのドライプロセス、またはスピコート法やLB法などのウェットプロセスにて $\pi$ 共役系高分子化合物薄膜上に薄膜として堆積させることもできる。

【0034】しかし、一般に薄膜中の分子の並び方(配向)に規則性を有するものの方が、規則性を有しないものよりも光・電子特性に優れており、その配向制御性の容易さから、 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の薄膜の作製には、 $10^{-5}$  Torr以下の高真空中で行う蒸着、とくに有機分子線蒸着法が好んで用いられる。

【0035】 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物を同時に蒸発させて分子レベルでの混合による有効なドーピングのために用いられる方法としては、前記のいかなるドライプロセスも使用可能である。

【0036】しかし、特性面からより精密な混合比の制御のためには $10^{-5}$  Torr以下の高真空中での蒸着、とくに有機分子線蒸着法が好んで用いられる。

【0037】本発明の光・電子機能材料が適用されるデバイスとしては、電界効果型トランジスタなどの半導体素子、光変調素子、光スイッチ、光双安定素子、光メモリーなどがあげられる。

【0038】 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物とを組み合わせた材料を半導体材料として用いた電界効果型トランジスタとしては、図1に示すプレーナー型

(図1(a))、逆スタガー型(図1(b))や図には示されていないスタガー型のいずれも使用可能である。ここで、図1において1はソース電極、2はドレイン電極、3はゲート電極、4は絶縁膜層、5は少なくとも1種の $C_n$  化合物と $C_n$  以外の少なくとも1種以上の $\pi$ 共役系化合物とからなる有機半導体層であり、6はたとえばガラス基板である。pチャンネル型のトランジスタにおいて、半導体材料となる $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物とを組み合わせた材料を作る方法としては、前記ドライプロセスおよびウェットプロセスのいずれをも使用することができるが、材料の物性を制御する点から、ドライプロセスの方が好んで用いられる。半導体材料を $C_n$  化合物と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の混合物で形成するにあいには、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の混合割合を多くする必要があり、たとえば $C_n$  化合物として $C_{60}$  を使用し、 $\pi$ 共役系化合物として $\alpha$ -セチレン6量体(以下、6Tという)を用いたばあい、モル比で6T： $C_{60}$ を1000：1にする。

【0039】nチャンネル型のトランジスタを作製するには、 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の積層が好ましく、ゲート絶縁膜に接して $C_n$  化合物の薄膜が接することが動作上必要である。プレーナー型のトランジスタの作製では、ゲート電極、ゲート電極上の絶縁膜、ゲート絶縁膜上に設けられた一対のソースおよびドレインとして働く電極からなる基板上に、 $C_n$  化合物の薄膜を前記ドライプロセスまたはウェットプロセスで設けたのちに、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物薄膜をドライプロセスで設けて作ることができる。しかし、トランジスタの特性には、半導体材料の膜厚制御および配向性の制御が重要なために、 $C_n$  化合物の薄膜および $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物薄膜のいずれもドライプロセスで作製することが好ましく、より正確に膜厚を制御するには $10^{-5}$  Torr以下の高真空中での蒸着、とくに有機分子線蒸着法が好ましい。nチャンネル型のトランジスタでも $C_n$  化合物と $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物の混合物で形成することもできるが、そのばあいには $C_n$  化合物の混合割合を多くする必要がある。たとえば、前述の $C_{60}$  と6Tを用いたばあい、モル比で $C_{60}$ ：6Tを1000：1の割合で混合する。

【0040】 $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物を組み合わせて材料を光学材料として用いた光変調素子や光スイッチには、図2に示す光カーシャッター型(図2(a))、ループミラー型(図2(b))、マッハツ

エンダー干渉計型(図2(c))、方向性結合型(図2(d))、プリズム結合型(図2(e))、グレーティング結合型(図2(f))、非線形エタロン型(図2(g))の何れも使用可能である。ここで各図において10は入力光、11は出力光、12は光または電気的なゲート信号を示す。光学材料となる $C_n$  化合物と、 $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物を組み合わせた材料を作る方法としては、前記ドライプロセスおよびウェットプロセスの何れも使用可能である。しかし、光変調素子や光スイッチの特性には、光学材料の膜厚制御および配向性の制御が重要なために、 $C_n$  化合物の薄膜および $C_n$  以外の $\pi$ 共役系化合物薄膜共にドライプロセスで堆積することが好ましく、より正確に膜厚を制御するには $10^{-5}$  Torr以下の高真空中での蒸着、とくに有機分子線蒸着法が好ましく用いられる。

【0041】以下、具体例を示して本発明を説明するが、勿論これらにより本発明が限定されるものではない。

【0042】[実施例1] 一般式 $C_n$  においてnが60である化合物(以下、 $C_{60}$  という)(真空冶金(株)から市販されている高純度のもの)と $\pi$ 共役系化合物の6Tをいずれも $1 \times 10^{-3}$  mol/リットルとなるように同一のベンゼン溶液中に溶解した。この溶液の紫外可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、1.5 eV付近にピークを有するブロードな吸収帯が観測された。この吸収帯は $C_{60}$  および6Tのそれぞれ単独のベンゼン溶液では観測されないこと、およびポリチオフェンのカチオン状態で現れる吸収帯とほぼ一致することから、6Tのカチオン状態の吸収であると考えられる。したがって、6Tの電子が $C_{60}$  に引き抜かれている、すなわち6Tに $C_{60}$  がドーピングされた結果、6Tから $C_{60}$  へ電子移動が起こっていると考えられる。

【0043】[実施例2] 実施例1で用いた $C_{60}$  粉末を石英るつぼに入れて真空槽内の加熱セルにセットし、さらに25mm×40mm×1mmの合成石英板を真空槽内に入れ、真空引きを行った。 $10^{-6}$  Torrまで真空度が到達したのち、セルを加熱して1 Å/sec以下の堆積速度で膜厚が1000 Åになるまで石英基板上に堆積させた。

【0044】つぎに、前記のようにしてえられた $C_{60}$  薄膜で被覆した合成石英板を別の真空槽に移し、6T粉末を石英るつぼに入れて真空槽内の加熱セルにセットし、 $10^{-6}$  Torrになるまで真空引きを行ったのち、セルを加熱して1 Å/sec以下の堆積速度で6T膜厚が500 Åになるまで $C_{60}$  薄膜上に堆積させ、積層膜を作製した。

【0045】つぎに作製した積層膜の紫外可視吸収スペクトルを図3に示す。この図において、横軸は吸収された光のエネルギー(eV)、縦軸は吸光度を示す。また図3中の(I)は本実施例で作製した積層膜の吸収スペクトル、(II)は合成石英基板上に形成した1000 ÅのC

60 単独膜の吸収スペクトル、また (III) は合成石英基板上に形成した500Åの6 T単独膜の吸収スペクトルである。図3中に示されるように、1.5 eVのエネルギー領域において、(II)、(III)では観測されなかった新たな吸収帯が観測された。この吸収帯は実施例1で述べたC<sub>60</sub>および6 Tを溶解させたベンゼン溶液中においても観測されており、6 Tのカチオン状態の吸収であると考えられる。これは6 TからC<sub>60</sub>へ電子が移動していることを示しており、本作製法により作製した積層膜は6 TとC<sub>60</sub>間でドーピングにより電子が移動していることがわかった。

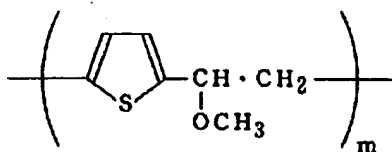
【0046】【実施例3】実施例1で用いたC<sub>60</sub>粉末、6 T粉末をそれぞれ別の石英るつぼに入れて真空槽内の加熱セルにセットし、さらに25mm×40mm×1mmの合成石英板を真空槽内に入れ、真空引きを行った。10<sup>-6</sup> Torrまで真空度が到達したのち、2つのセルを同時に加熱してC<sub>60</sub>は1 Å/sec以下、6 Tは2 Å/sec以下の堆積速度の条件で膜厚が2000Åになるまで基板上に堆積させ、6 TとC<sub>60</sub>の混合薄膜を作製した。

【0047】つぎに作製した混合薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例2のばあいと同様に、1.5 eVのエネルギー領域において新たな吸収帯が観測された。この吸収帯は6 Tのカチオン状態の吸収と考えられ、これは6 TからC<sub>60</sub>へ電子が移動していることを示していることから、本作製法により作製した混合薄膜は6 TとC<sub>60</sub>間でドーピングにより電子が移動していることがわかった。

【0048】【実施例4】

【0049】

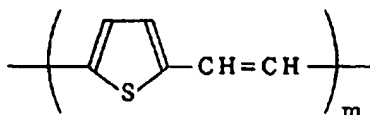
【化1】



で示されるポリ(2,5-チエニレンビニレン)の前駆体ポリマー(mは約1000)の2重量%のN,N'-ジメチルホルムアミド溶液を石英基板上に滴下し、スピンコート法により膜厚が1000Åの薄膜を作製した。スピンコートは、回転数4000 rpm、回転時間60秒、雰囲気温度60℃にて空気中で行った。このようにして形成した前駆体ポリマーからなる薄膜に対して、充分乾燥させたのち、赤外線ゴールドイメージ炉を用いて塩化水素ガスを微量含むチッ素気流下で約210℃にて約90分間、加熱処理をした。この加熱処理を行うことにより、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)の前駆体ポリマーは、

【0050】

【化2】



で示されるポリ(2,5-チエニレンビニレン)に変換された。変換の確認は赤外吸収スペクトルにより確認した。

【0051】このポリ(2,5-チエニレンビニレン)薄膜を形成した石英基板を真空槽に入れ、5×10<sup>-7</sup> Torrまで排気したのち、実施例1で用いたC<sub>60</sub>を真空蒸着法によりポリ(2,5-チエニレンビニレン)薄膜上に500Å堆積させた。

【0052】このポリ(2,5-チエニレンビニレン)とC<sub>60</sub>との積層膜の紫外可視吸収スペクトルの測定を行ったところ、実施例3で述べたばあいと同様に1.5 eV付近にピークを有するブロードな吸収帯が観測された。これは、チオフェンのカチオン状態の吸収であると考えられ、ポリ(2,5-チエニレンビニレン)とC<sub>60</sub>間でドーピングにより電子が移動していると考えられる。

【0053】【実施例5】3インチn型シリコン板(n型、体積抵抗率=4~8 Ωcm)を酸素気流中で加熱し、厚さ3000Åの酸化シリコン膜で被覆した。つぎに、片側の酸化シリコン膜上に通常の真空蒸着法、フォトリソグラフィ技術、エッチング技術を用いて500Åのアルミニウム電極または厚さ500Åのクロムを下地とする厚さ500Åの金電極を6対設けた。この6対のアルミニウム電極または金電極は、電界効果型トランジスタ(以下、FETという)素子においてソース電極とドレイン電極として働く。ここで一对の電極の幅、すなわちチャンネル幅は2mmであり、両電極の間隔、すなわちチャンネル長は5 μmであるようにした。このようにして作製した基板を、電極材にアルミニウムを用いたものをAl FET素子基板、クロム-金を用いたものを金FET素子基板と呼ぶ。

【0054】この基板上に実施例2の方法を用いて実施例1で用いたC<sub>60</sub>を1000Å堆積させたのち、その上に6 Tを500Å堆積させて積層膜を作製した。積層膜で被覆したAl FET素子基板の他面の酸化シリコン膜を機械的に剥離して、裸のシリコン表面にガリウムとインジウムの合金を塗布してオーミック接触を取った。なお、このばあいチャンネル層はC<sub>60</sub>である。

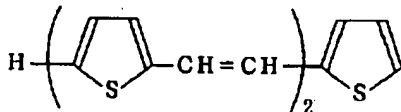
【0055】以上のようにして、シリコン板自体が6個のFET素子の共通ゲート電極として働き、シリコン板上の酸化シリコン膜が6個のFET素子の共通のゲート絶縁膜として働くようにした。このようにして、図4に示すプレナー型FET素子をえた。ここで20は基板兼ゲート電極であるシリコン板であり、21は絶縁膜である酸化シリコン膜、22は6 T薄膜、23はC<sub>60</sub>薄膜、24および25はそれぞれソースおよびドレイン電極として働くアルミニウム膜または金膜である。

【0056】つぎにC<sub>60</sub>上に6T薄膜を積層させた6個のAlFET素子の電気特性を図5に示す。この図において、横軸はソース・ドレイン間電圧(V<sub>DS</sub>)であり、縦軸はソース・ドレイン間電流(I<sub>S</sub>)である。ゲート電圧(V<sub>G</sub>)が0Vのときには、V<sub>DS</sub>が大きくなってもI<sub>S</sub>はほとんど流れないが、正のV<sub>G</sub>を印加したときには大きなI<sub>S</sub>が流れるようになる。しかも、V<sub>DS</sub>が大きな領域ではI<sub>S</sub>の飽和が見られ、典型的なエンハンス型のn型FETの電気特性がえられた。図5からわかるように、印加するゲート電圧によってソース・ドレイン間電流を大きく変調させることができる。図5の特性は作製した6個のFET素子のうちのひとつの素子の特性であるが、残りのFET素子についても同様の結果をえた。また、金FET素子においては、印加するV<sub>DS</sub>、V<sub>G</sub>の大きさは異なるが、図5と同様の特性をえた。

【0057】【実施例6】実施例5で述べた金FET基板上に、実施例2で述べた方法を用いて

【0058】

【化3】



で示すチエニレンビニレン3量体(以下、3TVという)を1000Å堆積させたのち、その上に実施例1で用いたC<sub>60</sub>を500Å堆積させて積層膜を作製した。

【0059】つぎに、この積層膜で被覆した金FET素子基板の他面の酸化シリコン膜を機械的に剥離して、裸のシリコン表面にガリウムとインジウムの合金を塗布してオーミック接触を取った。このばあいチャンネル層は3TVである。

【0060】以上のようにして、図4に示したものと同様のFET素子をえた。

【0061】つぎに3TVとC<sub>60</sub>薄膜を積層させた6個の金FET素子の電気特性を図6に示す。この図において、横軸はソース・ドレイン間電圧(V<sub>DS</sub>)であり、縦軸はソース・ドレイン間電流(I<sub>S</sub>)である。また点線は6T単独薄膜の、V<sub>G</sub>=-40Vのときにおけるソース・ドレイン間電流である。ゲート電圧(V<sub>G</sub>)が0VのときにはV<sub>DS</sub>が大きくなってもI<sub>S</sub>はほとんど流れないが、負のV<sub>G</sub>を印加したときには大きなI<sub>S</sub>が流れるようになる。しかも、V<sub>DS</sub>が大きな領域ではI<sub>S</sub>の飽和が見られ、典型的なエンハンス型のp型電界効果型トランジスタの電気特性がえられた。図からわかるように、印加するゲート電圧によってソース・ドレイン間電流を大きく変調させることができ、変調電流量も6T単独薄膜のばあいよりもはるかに大きい。図6の特性は作製した6個のFET素子のうちのひとつの素子の特性であるが、残りのFET素子についても同様の結果をえ

た。

【0062】【実施例7】実施例2で述べた方法を用いて、石英板上に膜厚がそれぞれ500Åの6T膜とC<sub>60</sub>膜とをそれぞれ交互に形成し、図7のような10層の積層膜をえた。ここで30は石英基板、31は6T薄膜、32はC<sub>60</sub>薄膜である。

【0063】この積層膜の非線形光学定数を熔融石英を基準とするTHGメーカフリンジ法(文献、固体物理、24巻、903頁、1989年に記載)で測定したところ、C<sub>60</sub>単独あるいは6T単独薄膜のばあいよりは大きい10<sup>-11</sup> esuオーダーの値をえた。さらに6T膜、C<sub>60</sub>膜がともに50Åで前述のように交互に積層した10層の積層膜の非線形光学定数は10<sup>-10</sup> esuオーダーとなった。このように本方法を用いると、材料の非線形光学特性を変化させることができ、これにより実施例2の方法が非線形光学特性を容易に制御できる薄膜を形成できる方法であることがわかった。

【0064】【実施例8】実施例3で述べた方法を用いて、石英板上に6TとC<sub>60</sub>を同時に堆積させ、混合膜を形成した。なお堆積速度比は6T:C<sub>60</sub>=2:1および1:2の2通りとして混合比率を変化させたばあいについて検討した。

【0065】この混合膜の非線形光学定数をTHGメーカフリンジ法で測定したところ、混合比6T:C<sub>60</sub>=2:1のときはC<sub>60</sub>単独あるいは6T単独薄膜のばあいよりは大きい10<sup>-11</sup> esuオーダーの値をえた。さらに混合比6T:C<sub>60</sub>=1:2のときは10<sup>-10</sup> esuオーダーとなった。このように本方法を用いると、材料の特性を変化させることができ、これにより実施例3の方法が膜の特性を容易に制御できる製法であることがわかった。

【0066】【実施例9】実施例2で述べた方法を用いて、石英基板上に実施例1で用いたC<sub>60</sub>を1000Å堆積させたのち、6Tを500Å堆積させて積層膜を形成した。

【0067】つぎに、この薄膜を形成した基板に対して垂直な方向から833nmのレーザーダイオード光を入射し、また45°方向から6Tの強い吸収帯である355nmのパルスレーザー光(1mJ/cm<sup>2</sup>、パルス幅10ns)を入射したところ、レーザーダイオードの透過光量がパルスレーザー光の入射に併せて図8のように変化した。ここで図8の横軸は時間、縦軸はレーザーダイオード光の透過強度、また図中の点線は照射パルスレーザーの波形を示す。以上の結果よりこの試料が光スイッチデバイスとして動作することがわかった。

【0068】【実施例10】実施例3の方法を用いて、石英基板上に6TとC<sub>60</sub>を堆積速度比2:1で膜を堆積させ、混合膜を形成した。

【0069】つぎに形成した混合薄膜の紫外可視吸収スペクトルを測定したところ、実施例2のばあいと同様に、1.5eVのエネルギー領域において新たな吸収帯が

観測された。

【0070】 つぎに、この薄膜を形成した基板に対して垂直な方向から833nmのレーザーダイオード光を入射し、また45°方向から6Tの強い吸収帯である355nmのパルスレーザー光(1mJ/cm<sup>2</sup>、パルス幅10ns)を入射したところ、レーザーダイオードの透過光量がパルスレーザー光の入射に併せて図9のように変化した。ここで図9の横軸は時間、縦軸はレーザーダイオード光の透過強度、また図中の点線は照射パルスレーザーの波形を示す。以上の特性は光スイッチの基本動作を示しており、この試料が光カーシャッターとして動作することがわかった。

【0071】 【実施例11】 25mm×40mm×1mmの石英基板43上の一部分に金電極41を蒸着法により300Åの厚さに形成したのち(図10(a))、この基板全体に実施例2の方法で6Tを1000Å、C<sub>60</sub>を500Åの積層膜44を蒸着した(図10(b))。この積層膜44に従来のリソグラフィ技術を用いてマッハツェンダー素子のパターン40を作製した(図10(c))。さらにこの上にスピコート法によりシロキサンポリマー(菱電化成製、商品名「ラダーポリマー」)を1μmの膜厚に塗布したのち、再度図11の40に示す位置に金を300Å蒸着し、マッハツェンダー型の導波路素子を作製した(図10(d))。図11に図10(d)のA-A線における断面図を示す。ここで導波路膜の断面は500μm×300μmとした。図11中の40は6TとC<sub>60</sub>からなる光導波路膜である有機薄膜、41は金電極膜、42はシロキサンポリマー膜(絶縁膜)、43は基板を示す。

【0072】 この素子の端面から833nmのレーザーダイオード光を入射し、また前記金電極間に1KHzの正弦波の交流電場を印加したところ、図12に示すように電場強度に対応して出力光の強度が変化した。以上より本方法によって光変調素子を作製することができた。

【0073】 【実施例12】 石英基板上に金を300Å蒸着したのち、実施例2の方法で6Tを1000Å、C<sub>60</sub>を500Å蒸着し、さらに基板の中央部に金を300Å蒸着した。この積層膜に2個のサファイア製の三角プリズムを押つけて図13に示す構造の素子を作った。ここで50は6TとC<sub>60</sub>とからなる光導波路膜である有機薄膜、51は電極膜、52は三角プリズム、53は基板である。この片方のプリズムに833nmのレーザーダイオード光を入射して積層膜中に光を導波させたのち、他方のプリズムで導波光を取り出した。

【0074】 この素子中の金電極間に1KHzの正弦波の交流電場を印加したところ、図14に示すように電場強度に対応して出力光が変化した。以上より本方法によって光スイッチを作製することができた。

【0075】

【発明の効果】 以上のように、少なくとも1種のC<sub>n</sub>化合物と、前記C<sub>n</sub>とは異なる少なくとも1種のπ共役系

化合物を組み合わせることによりえられた材料を用いることにより、従来の単独薄膜を半導体材料に用いたばいよりも優れた特性を有し空气中で安定な正電荷をキャリアーに用いた電界効果型トランジスタ、また従来には全くない負電荷をキャリアーに用いた電界効果型トランジスタ、さらにマッハツェンダー型光変調素子や光スイッチなどの非線形光学特性の優れた光デバイスを提供することが可能となった。

【図面の簡単な説明】

【図1】 電界効果型トランジスタ素子の説明図である。

【図2】 光変調素子や光スイッチの概念図である。

【図3】 C<sub>60</sub>上に6Tを積層させた薄膜の紫外可視吸収スペクトルである。

【図4】 プレナー型電界効果型トランジスタ素子の模式的断面図である。

【図5】 C<sub>60</sub>上に6Tを積層させたAlFET素子のトランジスタ特性を示すグラフである。

【図6】 3TV上にC<sub>60</sub>を積層させた金FET素子のトランジスタ特性を示すグラフである。

【図7】 石英板上にC<sub>60</sub>および6Tを交互蒸着した薄膜の模式的断面図である。

【図8】 石英板上の6TおよびC<sub>60</sub>積層膜の光変調特性を示すグラフである。

【図9】 石英板上の6TおよびC<sub>60</sub>混合膜の光変調特性を示すグラフである。

【図10】 マッハツェンダー型光変調素子の作製プロセスの概念図である。

【図11】 マッハツェンダー型光変調素子の模式的断面図である。

【図12】 マッハツェンダー型光変調素子を用いた光変調特性を示すグラフである。

【図13】 プリズム結合型光変調素子の説明図である。

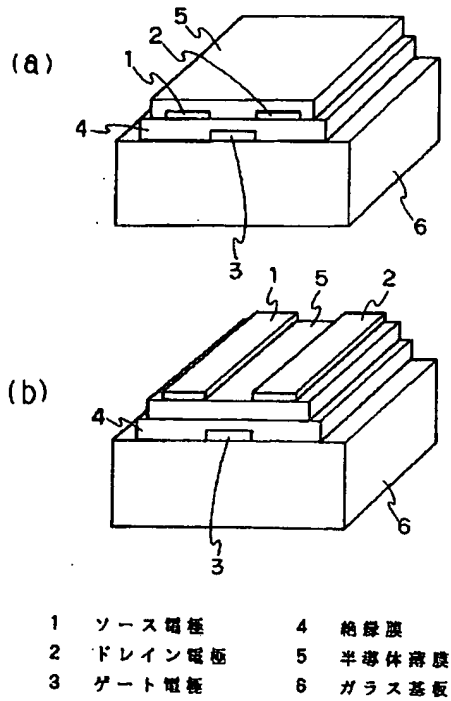
【図14】 プリズム結合型光変調素子を用いた光変調特性を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 ソース電極
- 2 ドレイン電極
- 3 ゲート電極
- 4 絶縁膜
- 5 半導体薄膜
- 6 ガラス基板
- 20 基板兼ゲート電極
- 21 絶縁膜
- 22 6T薄膜(半導体薄膜)
- 23 C<sub>60</sub>薄膜(半導体薄膜)
- 24 ソース電極
- 25 ドレイン電極
- 30 石英基板
- 31 6T薄膜
- 32 C<sub>60</sub>薄膜

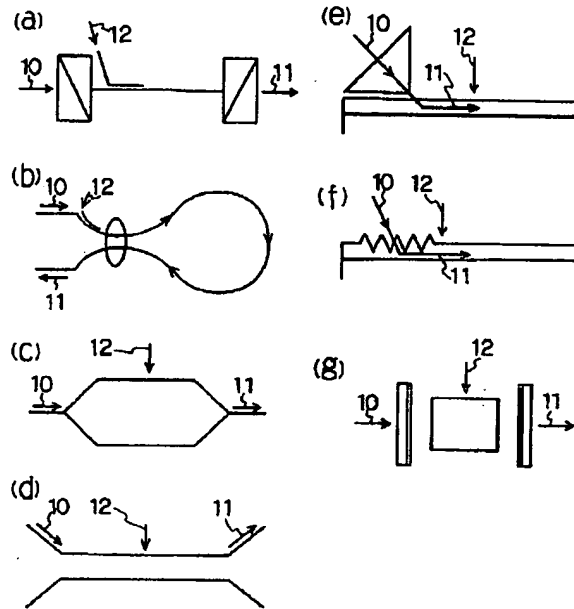
- 40 6TとC<sub>60</sub>とからなる光導波路膜  
 41 電極膜  
 42 絶縁膜  
 43 石英基板

【図1】

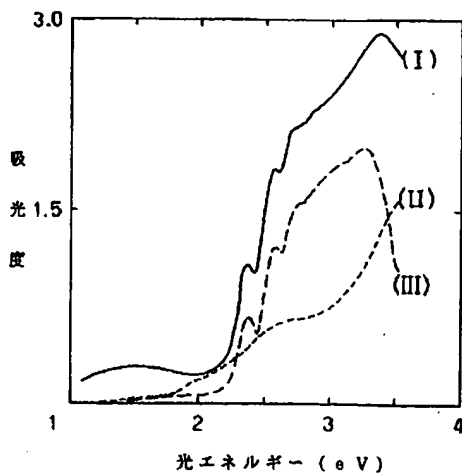


- 50 6TとC<sub>60</sub>とからなる光導波路膜  
 51 電極膜  
 52 三角プリズム  
 53 石英基板

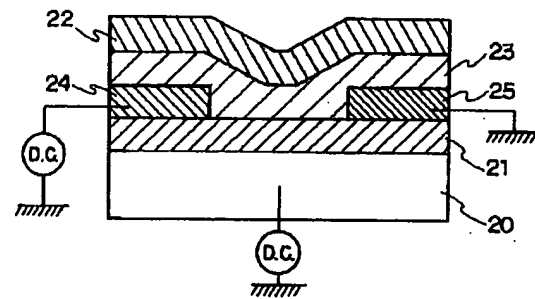
【図2】



【図3】

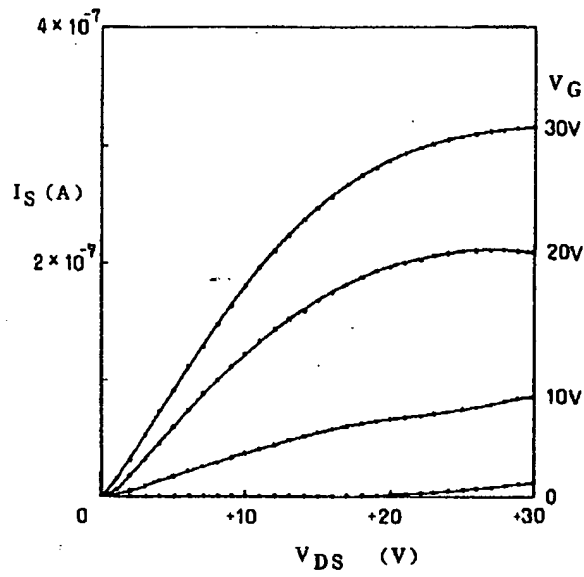


【図4】

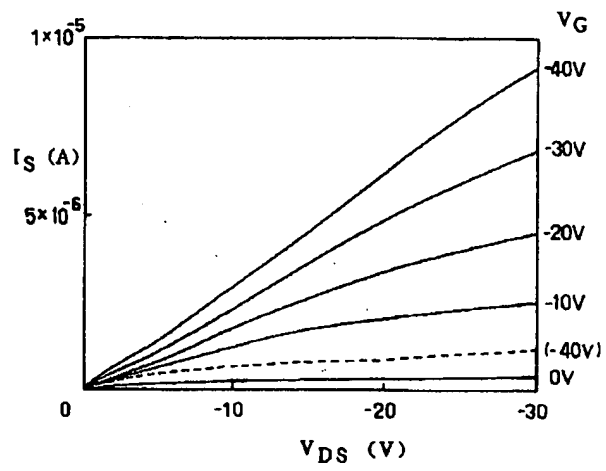


- 20 基板兼ゲート電極    23 C<sub>60</sub>薄膜 (半導体薄膜)  
 21 絶縁膜                24 ソース電極  
 22 6T薄膜 (半導体薄膜)    25 ドレイン電極

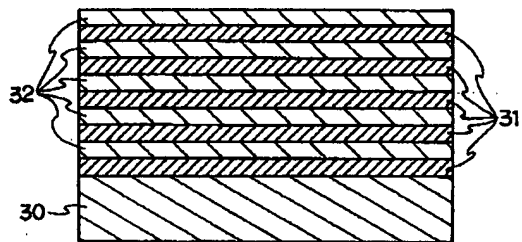
【図5】



【図6】

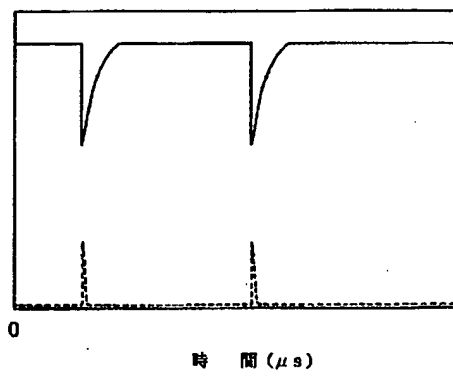


【図7】

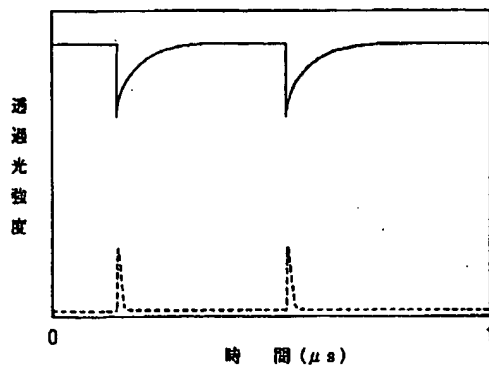


- 30 石英基板
- 31 6T 薄膜
- 32 C<sub>60</sub> 薄膜

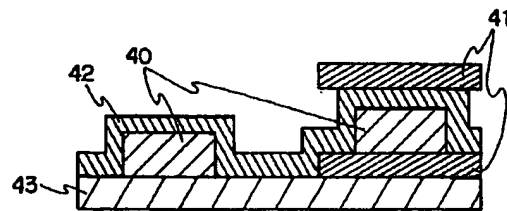
【図8】



【図9】

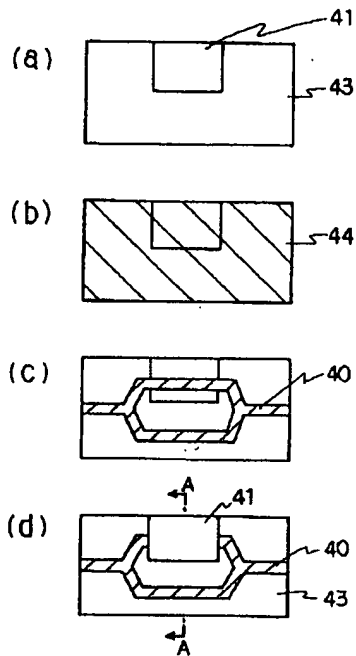


【図11】

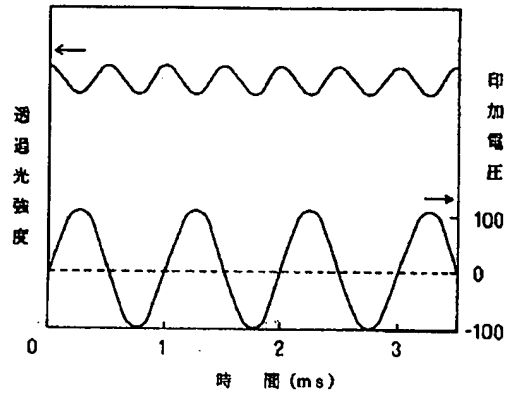


- 40 6TとC<sub>60</sub>とからなる光導波路膜
- 41 電極膜
- 42 絶縁膜
- 43 石英基板

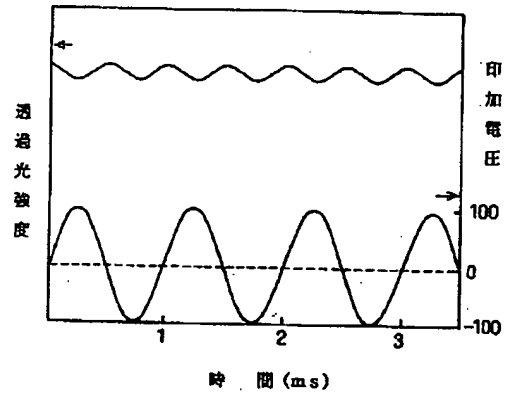
【図10】



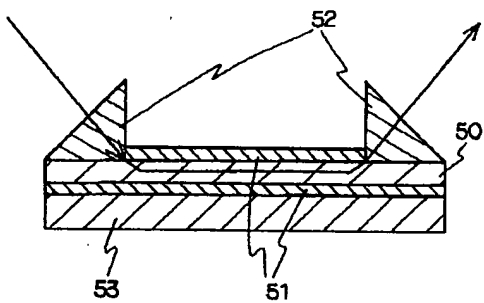
【図12】



【図14】



【図13】



- 50 6TとC<sub>60</sub>とからなる光導波路膜  
 51 電極膜  
 52 三角プリズム  
 53 石英基板

フロントページの続き

(72)発明者 淵上 宏幸

尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機  
 株式会社材料デバイス研究所内